



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

## (12) Offenlegungsschrift

(10) DE 44 20 753 A 1

(61) Int. Cl. 6:

C01B 3/32

DE 44 20 753 A 1

- (21) Aktenzeichen: P 44 20 753.0  
 (22) Anmeldetag: 15. 6. 94  
 (43) Offenlegungstag: 21. 9. 95

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

## (71) Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

## (72) Erfinder:

Heil, Dietmar, Dipl.-Ing., 88693 Deggenhausertal, DE;  
Benz, Uwe, Dipl.-Ing., 88690 Uhldingen-Mühlhofen,  
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

## (54) Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung von Methanol

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung von Methanol. Es wird vorgeschlagen, die Reformierung zweistufig durchzuführen, wobei die erste, wärmeübergangsoptimierte Stufe in Reaktionsrohren, die zur Ausbildung von Wärmeträgerkanälen jeweils von einem konzentrischen Außenrohr umgeben sind, erfolgt, während die zweite, umsatzoptimierte Stufe nach der Rückführung des Reformgases im Gehäuse durchgeführt wird. Die Reaktionsrohre sind in einem Gehäuse in parallel verlaufender Richtung angeordnet. Sowohl die Reaktionsrohre als auch der Bereich zwischen den Außenrohren ist mit Katalysatormaterial gefüllt. Die Abströmquerschnitte der Reaktionsrohre sind über eine Rückführleitung mit dem Gehäuse verbunden, so daß das Reformgas nach dem Durchströmen der Reaktionsrohre zusätzlich in das Gehäuse eingeleitet wird und erst nach dem Durchströmen des Gehäuses über eine Abströmleitung abgeführt wird.

DE 44 20 753 A 1

terial gewährleistet wird. Hierzu werden im allgemeinen eine Vielzahl aufwendig gestalteter Heizkanäle benötigt, so daß sich der Anteil des mit Katalysator gefüllten Volumens am Gesamtvolumen verringert. Da die Ausbeute jedoch auch von der aktiven Katalysatorfläche abhängt, bedeutet dies gleichzeitig wiederum eine Veränderung der Ausbeute. Somit ist es entscheidend, die Methanolreformierung hinsichtlich dieser beiden Faktoren zu optimieren.

Mit Hilfe der beschriebenen Anordnung kann die Reformierung des Methanol/Wasser dampfgemisches in einem zweistufigen Prozeß durchgeführt werden. Die erste Stufe, die in den Reaktionsrohren 3 durchgeführt wird, ist hinsichtlich des Wärmeübergangs zwischen dem Wärmeträgermedium und dem Katalysatormaterial 17 beziehungsweise dem zu reformierenden Gas optimiert. Hierbei wird die Umsetzung des Methanols bei einer Temperatur von 250° – 350° Celsius durchgeführt, wobei der Umsetzungsgrad in dieser ersten Stufe vorzugsweise weniger als 90% beträgt.

Im Gehäuseinnenraum 18 wird anschließend der Umsatz von Methanol vervollständigt. Diese zweite Stufe wird schwächer beheizt und läuft deshalb auch bei etwas niedrigeren Temperaturen ab. Dadurch läuft die CO-Shift-Reaktion bevorzugt ab, so daß der CO-Gehalt im Reformgas verringert wird. In den beiden Stufen können unterschiedliche, für den jeweiligen Prozeß optimierte Katalysatoren 17 Verwendung finden. Die gesamte Reaktion wird unter Druck, vorzugsweise 1 – 15 bar, betrieben.

Der Vorteil dieser Anordnung ist der gegenüber konventionellen Rohrbündelreaktoren besonders geringe Raum für das Wärmeträgermedium, sowie der hohe Anteil des Katalysatorvolumens am Gesamtvolumen. Dadurch kann ein guter Umsetzungsgrad bei reduziertem Platzbedarf realisiert werden.

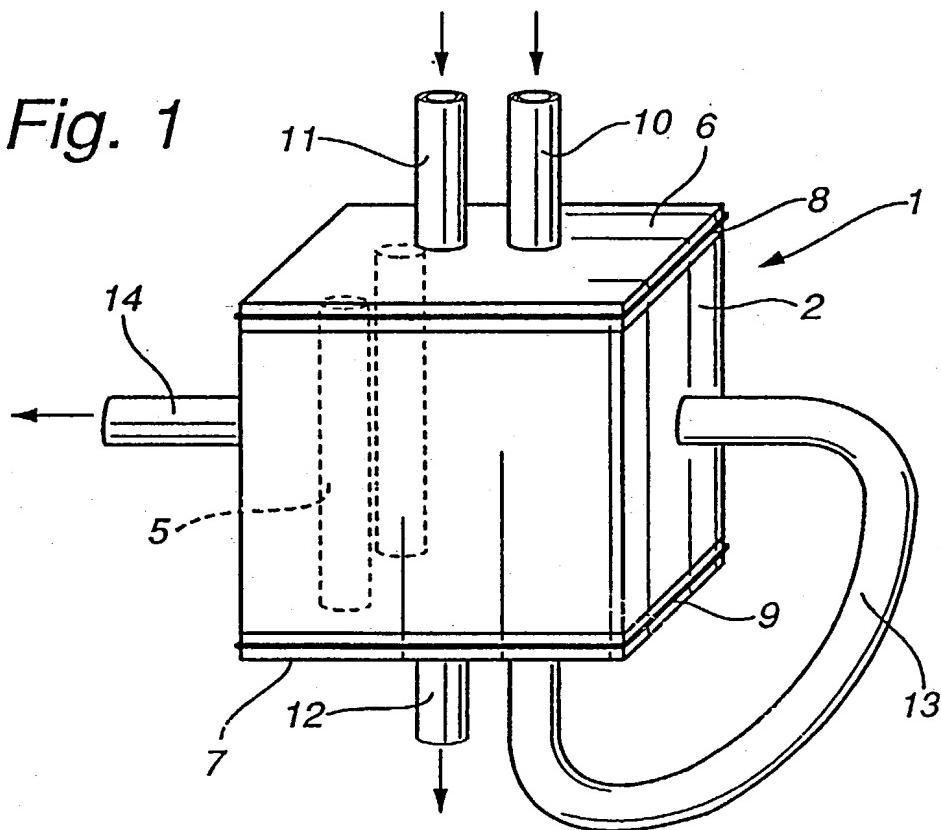
Neben der hier gezeigten Ausführungsform mit rechteckigem Gehäuse 2 können auch zylindrische oder andere Gehäuseformen verwendet werden. Auch die Anordnung der Reaktionsrohre 3 innerhalb des Gehäuses 2 soll nicht auf die gezeigte Ausführung mit zwei versetzten Reihen beschränkt bleiben, sondern auch andere Anordnungen umfassen. Bei entsprechender Ausführung von Gehäusedeckel und Gehäuseboden kann die Strömungsführung im Reaktor sowie die Zu- und Abfuhr der Medien anders gestaltet werden. So ist beispielsweise die Zu- und Abfuhr aller Medien über den Gehäusedeckel möglich. Ebenso ist es möglich, reaktorintern den Reaktandenstrom nach dem Durchströmen der Innenrohre umzulenken und dann im Gegenstrom durch den katalysatorbefüllten Rohraußerraum zurückzuführen. Schließlich können die Reaktionsrohre 3 neben dem gezeigten Kreisquerschnitt auch andere Querschnittsformen aufweisen.

Ein solches Ausführungsbeispiel ist in Fig. 3 gezeigt, wobei gleiche Teile gegenüber den Fig. 1 – 2 mit gleichen Bezugsziffern gekennzeichnet sind. Im Gegensatz zu dem ersten Ausführungsbeispiel münden hierbei die Reaktionsrohre 3 direkt in den Gehäuseinnenraum 18. Auf eine externe Rückführleitung kann dadurch verzichtet werden. Außerdem ist die Auslaßleitung 14 nicht auf einer der Seitenwände des Gehäuses 2 angeordnet, sondern im Gehäusedeckel 6 integriert. Dadurch ergibt sich im Gehäuseinnenraum 18 eine Gasströmung, die im wesentlichen parallel zu den Reaktionsrohren 3, jedoch in entgegengesetzter Richtung verläuft. Die Abfuhr des Wärmeträgermediums kann weiterhin über die Auslaßleitung 12 erfolgen.

## Patentansprüche

1. Vorrichtung zur katalytischen Wasserdampfreformierung von Methanol mit mehreren in einem Gehäuse angeordneten und vom Wasserdampf/Methanol-Gemisch durchströmten Reaktionsrohren, die mit Katalysatormaterial gefüllt sind und von einem Wärmeträgermedium umströmt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsrohre (3) zur Ausbildung von Wärmeträgerkanälen (4) jeweils von einem konzentrischen Außenrohr (5) umgeben sind, daß der Gehäuseinnenraum (18) im Bereich außerhalb der Außenrohre (5) ebenfalls mit Katalysatormaterial (17) gefüllt ist, daß das Reformgas nach dem Durchströmen der Reaktionsrohre (3) über eine Rückführleitung (13) in den Gehäuseinnenraum (18) geleitet wird und daß am Gehäuse (2) eine Auslaßleitung (14) zur Abfuhr des Reformgases vorgesehen ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Wärmeträgerkanälen (4) Strukturen (16) zur Führung des Wärmeträgermediums vorgesehen sind.
3. Vorrichtungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reaktionsrohren (3) Einsätze (15) aus einem wärmeleitfähigen Material angeordnet sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsätze (15) einen im wesentlichen sternförmigen Querschnitt aufweisen.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für alle Reaktionsrohre (3) eine gemeinsame Rückführleitung (13) vorgesehen ist, wobei die Rückführleitung (13) beziehungsweise Auslaßleitung (14) an gegenüberliegenden, im wesentlichen parallel zu den Längsachsen der Reaktionsrohre (3) verlaufenden Seiten des Gehäuses (2) einbeziehungsweise ausmünden.
6. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsrohre (3) zur Rückführung des Reformgases direkt in den Gehäuseinnenraum (18) münden.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Auslaßleitung (14) auf der der Abströmseite der Reaktionsrohre (3) gegenüberliegenden Seite des Gehäuses (2) angeordnet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

*Fig. 1**Fig. 2*